

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00122006.3

[43] 公开日 2002 年 2 月 6 日

[11] 公开号 CN 1334318A

[22] 申请日 2000.7.19 [21] 申请号 00122006.3

[71] 申请人 中国石油天然气股份有限公司兰州炼化
分公司

地址 730060 甘肃省兰州市西固区玉门街 10 号

[72] 发明人 刘宏海 段长艳 张永明
郑淑琴 马建刚 刘蕴恒

[74] 专利代理机构 兰州炼油化工总厂专利事务所

代理人 刘东晖

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种全白土型高辛烷值催化裂化催化剂
的制备

[57] 摘要

本发明涉及一种以高岭土为主要原料制备高辛烷值流化催化裂化催化剂的工艺方法。将原高岭土经浆化喷雾成型为母体微球,部分母体微球在高温下焙烧得到高温焙烧微球,另一部分在低温下焙烧得到偏高岭土微球,将两种微球按一定比例机械混合后在水热条件下进行晶化反应,制备出含一定量 NaY 沸石的晶化产物微球。将晶化产物经离子交换和水热超稳改性处理,得到一种具有优良使用性能的高辛烷值流化催化裂化催化剂。

ISSN1008-4274

权利要求书

1. 一种含有改性 Y 型沸石的高辛烷值流化催化裂化催化剂的制备方法，其特征在于催化剂的制备过程为：将原高岭土加水制成固含量为 20-55%的浆液，在浆液中加入分散剂和粘接剂，喷雾干燥成型为 20-111 μm 的微球，将一部分微球在 940-1000°C 焙烧 1-3h 得到高温焙烧微球(简称高土)，另一部分微球在 700-900°C 焙烧 1-3h 成偏高岭土(简称偏土)，将两种焙烧土球按高土：偏土=10: 0-4: 6 的比例混合后，加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液、化学水，于 90~95°C 晶化 16-36h，过滤除去母液，滤饼用去离子水洗至 PH 为 10.5 以下，干燥后得到一种包含 NaY 分子筛的晶化产物，将晶化产物经离子改性和水热超稳，制备出高辛烷值 FCC 催化剂。
2. 按照权利要求 1 所述方法，其特征在于所述的原高岭土包括软质高岭土、硬质高岭岩、煤研石，其中位径为 2.5-3.5 μm ，晶体高岭石含量要高于 80%、氧化铁低于 1.7%、氧化钠与氧化钾之和低于 0.5%。
3. 按照权利要求 1 所述方法，其特征在于所述的导向剂其组成为：(14-16)SiO₂:(0.7-1.3)Al₂O₃:(14-16)Na₂O:(300-330)H₂O(摩尔比)。
4. 按照权利要求 1 所述方法，其特征在于所述的氢氧化钠浓度为 14-18%。
5. 按照权利要求 1 所述方法，其特征在于制得的晶化产物中，NaY 沸石含量为 25-35%、沸石硅铝比 4.0-5.5。
6. 按照权利要求 1 所述方法，其特征在于离子改性试剂为硫酸铵、氯化稀土、磷酸铵。
7. 按照权利要求 1 所述方法，其特征在于其中氧化稀土含量为

00.07.05

0.5-3%，氧化钠为不大于 0.5%，磷含量为 0.6-1.2%，晶胞常数为
 $24.40-24.65 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

说 明 书

一种全白土型高辛烷值催化裂化催化剂的制备

本发明属于烃油裂化领域，更具体的说是一种以高岭土为主要原料制备全白土型高辛烷值流化催化裂化催化剂的方法。

流化催化裂化（FCC）催化剂的常规制备方法是将活性组份（如Y沸石）和基质组份（如高岭土）混合后以硅酸盐、铝盐或硅铝酸盐为粘结剂，喷雾成型为大约40~100 μm 的微球后，再经一系列后处理制备出成品催化剂，粘结剂同时也是基质组份之一。这样制得的催化剂一般抗重金属污染能力较差。70年代USP3506594, 3503900, 3647718提出了以高岭土为原料同时制备活性组份和基质的原位结晶沸石的技术，用原位晶化法得到的FCC催化剂称为高岭土型催化剂，亦称全白土催化剂。这类催化剂具有很强的抗重金属污染能力，活性指数高，水热稳定性、结构稳定性好。

早期制备全白土FCC催化剂时一般使用偏高岭土（以下简称偏土）微球。UK1271450描述的含八面沸石裂化催化剂（粒径范围50-80 μm ）的制备技术是高岭土微球在704℃以下焙烧成偏高岭土，再与硅酸钠等反应合成Y沸石；US3377006描述的是用特细偏土粉来合成Y沸石。偏土微球制备的晶化产物中沸石含量高，但沸石硅铝比低且强度差。

USP3367886, 3367887, 3506594, 3647718, 3657154, 3663165, 3932268T提出全部使用900℃以上高温焙烧土（以下简称高土）制备的原位晶化产物中Y沸石的硅铝比较高，但结晶度低于30%，一般在20-30%之间。

USP3657154公布了在晶化体系中加入细粉偏土，导致非原位晶

化细白粉增加，晶化收率降低，晶化产物过滤困难；EP192453 是将部分喷雾微球在 720℃焙烧得偏土微球，另一部分在 900℃以上焙烧得高土微球，为提高沸石含量，采用分步晶化，但实例显示，晶化产物的结晶度和硅铝比都不高，微球中的 NaY 沸石含量为 19%，硅铝比 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比) 为 4.4 左右。

在 US4493902 描述了在同一微球中同时含有偏土和高土及晶种合成高沸石含量晶化产物的技术，晶化产物结晶度高于 40%，EP194101 描述了将 USP4493902 技术得到的晶化产物进行离子交换和焙烧处理、制备稀土含量和 Y 沸石晶胞常数不同的催化剂。但 USP4493902 技术中对喷雾成型所用的原料要求很高：使用超细化高土 Satone №2 和超细化原土 ASP~600，这种超细土价格昂贵，而且市场上不易购买。

EP369629 描述了采用提高喷雾浆液中细粉高土的方法来增加母体微球孔体积，通过孔体积的增加来提高微球中沸石含量，可使晶化产物结晶度高达 70%，但超细粉状高岭土价格昂贵，并且喷雾微球中含大量已经过焙烧的、粘结性差的高岭土，使微球的抗磨性差。

本发明的目的是克服已有技术的缺点，采用粒度较粗且价廉的高岭土为原料，制备出沸石含量在 25-35% 的晶化产物微球，将晶化产物经改性处理，制备出使用性能优良，汽油辛烷值高的 FCC 催化剂。

实现本发明的技术方案：将原高岭土加水制成固含量为 20-55% 的浆液，在浆液中加入分散剂和粘接剂，喷雾干燥成型为 20-111 μm 的微球，将一部分微球在 940-1000℃ 焙烧 1-3h 得到高温焙烧微球（简称高土），另一部分微球在 700-900℃ 焙烧 1-3h 成偏高岭土（简称偏土），将两种焙烧土球按一定比例混合后，加入硅酸钠、导向

剂、氢氧化钠溶液、化学水，于 90~95℃ 晶化 16-36h, 过滤除去母液，滤饼用去离子水洗至 PH 为 10.5 以下，干燥后得到一种包含 NaY 分子筛的晶化产物，将晶化产物经硫酸铵两次交换后进行水热超稳，然后依次采用氯化稀土交换、焙烧、磷酸铵交换等改性方法，制备出高辛烷值 FCC 催化剂。

具体的制备方法如下：

一、晶化产物微球的制备

制备过程依次为：

1. 将中位径 $3 \mu m$ 左右的原高岭土加水制成固含量为 30-50% 的浆液，并加入少量分散剂和粘结剂。经喷雾干燥成型为 $20-111 \mu m$ 、绝大部分在 $40-100 \mu m$ 的母体微球。喷雾塔进口温度 700-800℃，出口温度 120-300℃。

2. 部分母体在 940-1000℃ 焙烧使高岭土微球经过放热相变转化成以尖晶石为主、并伴有少量莫来石的高温焙烧微球（简称高土），另一部分母体微球在 700-900℃ 焙烧使之转化成偏高岭土微球（简称偏土）。

3. 将硅酸钠、去离子水、氢氧化钠、导向剂、高土、偏土按比例依次投入反应釜中，在搅拌状态下于 90-95℃ 水热晶化 16-36 小时，过滤除去母液，滤饼用去离子水洗涤，直至洗涤液的 pH 降到 10.5 以下，过滤即得晶化产物微球。

步骤 1 所述的原高岭土包括软质高岭土、硬质高岭岩、煤研石，其中位径为 $2.5-3.5 \mu m$ ，晶体高岭石含量要高于 80%、石英低于 1%、氧化铁低于 1.7%、氧化钠与氧化钾之和低于 0.5%。所述的分散剂和粘接剂包括硅酸钠、氢氧化钠、焦磷酸钠、六偏磷酸钠等，其加入量为高岭土质量的 2-4%。

步骤 2 所述的高土中含 6-20% 的莫来石，最好为 8-16%，磨损指数小于 4%；偏土中不含莫来石。其磨损指数小于 4%。

步骤 3 所述的硅酸钠、去离子水、氢氧化钠、导向剂、高土、偏土 的比例为：高土/偏土=10: 0.4: 6；液相 SiO_2 /(高土+偏土)=0.4-2.0。所述的导向剂其组成为：(14-16) SiO_2 :(0.7-1.3) Al_2O_3 :(14-16) Na_2O :(300-330) H_2O (摩尔比)，氢氧化钠浓度为 14-18%。

二、催化剂的制备

1.一交：依次加入晶化产物和硫酸铵，在 PH 值为 3.0-3.5，温度为 90-94℃下交换 0.5-1 小时，交换后的微球经过滤、水洗、再过滤，得一交料， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /晶化产物=0.2-0.5。

2.二交：将一交料用硫酸铵交换，pH 值为 3.0-3.5，温度 90-94℃，时间 0.5-1 小时，过滤、水洗、再过滤交换产物，得二交料， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /一交料=0.2-0.5。

3.一焙：将二交料在 550-600℃、50-100% 的流动水气氛下焙烧 1-2 小时，得一焙料。

4.三交：一焙料用混合氯化稀土在 pH=3.5-4.0、90-94℃条件下再交换 0.5-1 小时，过滤、水洗、再过滤交换产物，得三交料。 RE_2O_3 /一焙料=0.5-3.5%。

5.二焙：将三交料的滤饼在 600-650℃焙烧 1-2 小时得二焙料。

6. 四交：二焙料按步骤 1 交换的条件用磷酸铵与硫酸铵补充交换一次，交换产物经过滤、洗涤、过滤、干燥后得成品催化剂，所述的磷酸铵加入量为二焙料的 5-10%，硫酸铵加入量为二焙料的 20-50%。

本发明的主要优点和效果：

本发明可用较粗（激光粒度仪法测试的粒度中位径为 $3 \mu\text{m}$ 左右）的原料高岭土制备磨损指数较小的晶化产物微球和催化剂；用本发明提供的工艺流程制备 NaY 泡石含量为 25-35%、绝大部分在 30% 以上的晶化产物微球；可用本发明提供的晶化产物微球制备抗重金属污染能力强、热和水热稳定性高、汽油辛烷值高等使用性能良好的全白土型流化催化裂化催化剂。

下面用实例进一步说明本发明的特点。

实例中催化剂使用性能评价方法：1. 活性：微型固定床反应器法，测试前先将新鲜催化剂在 800°C 、100%水蒸气老化 4 小时。2. 选择性：固定流化床法，测定前先将新鲜催化剂在 800°C 以 100%水蒸气老化 10 小时。评价所用的原料油性质见表 2，掺渣比例为 30%。反应温度 500°C ，剂 / 油比为 3.75，催化剂装入量 150g，进油量 40g，空速 16h^{-1} 。实例中所涉及的分析和评定方法详见表 1。

例 1—例 3 描述晶化产物微球的制备。

实例 1

将 10Kg (干基) 中位径为 $3.1 \mu\text{m}$ 的原高岭土加水制成固含量为 35% 的浆液，并加入少量硅酸钠作为分散剂，喷雾成型为微球，得 8.5Kg 的母体微球。取 5Kg 母体微球在马福炉中 940°C 焙烧 3 小时得高土微球 4.5Kg，剩余 3.5Kg 的母体微球在马福炉中 870°C 焙烧 1 小时得偏土微球 3Kg。高土中含 8% 左右的莫来石，偏土不含莫来石。在搅拌状态下依次将硅酸钠 (含 19.84% 的 SiO_2 , 6.98% 的 Na_2O) 1800ml、碱液 (含 14% 的 NaOH) 670ml、沸石导向剂 (含 11.65% 的 SiO_2 , 1.32% 的 Al_2O_3 , 12.89% 的 Na_2O) 87.2ml、去离子水 318ml、高土 600g、偏土 400g 投入不锈钢反应器中，升温到 90°C 并恒温晶化 24 小时。晶化结束后，过滤除去母液，洗涤、干燥滤饼，得到晶

化产物微球晶化产物。经 X-射线衍射测定，晶化产物含 32% 的 NaY 沸石，沸石硅铝比（摩尔比）为 5.3。

实例 2

所有反应原料同例 1，其中高土的焙烧条件为 990°C、1 小时，在搅拌下依次将硅酸钠 4800ml、碱液 540ml、导向剂 240ml、高土 300g、偏土 300g 投入不锈钢反应器中，升温至 90°C 并恒温晶化 20 小时。X-射线衍射测定晶化产物含 35% 的 NaY 沸石，沸石硅铝比为 4.0。

实例 3

所有反应原料同实例 1，其中偏土的焙烧条件为 730°C、3 小时，在搅拌下依次将硅酸钠 4200ml、碱液 500ml、导向剂 120ml、高土 160g、偏土 240g 投入玻璃反应器，在 90°C 晶化 32 小时后，经测定晶化产物晶化产物含 27% 的 NaY 沸石，沸石硅铝比为 4.8。

实例 4—实例 6 描述催化剂的制备

实例 4

(1)一交：在不锈钢釜中加去离子水 3Kg，搅拌下投入例 1 制备的晶化产物晶化产物 600g 及硫酸铵（硫酸铵 / 晶化产物 = 0.50），在 pH=3.0-3.5、90°C 条件下交换 1 小时，过滤除去母液、滤饼用去离子水洗涤得一交料。

(2)二交：交换方法同一交，硫酸铵 / 晶化产物 = 0.30

(3)一焙：将二交料在 550°C、50-100% 的流动水气氛下焙烧 2 小时，得一焙料。

(4)三交：一交料（加 3Kg 水浆化）再用含 19.2g RECl₃ 的混合氯化稀土溶液交换 1 次 (RE₂O₃ / 晶化产物重量比为 0.035)，交换过程同上，交换 pH=3.5-4.0，交换产物经过滤、洗涤、得三交料。

(5) 将三交料置于不锈钢敞开器皿中，物料厚度约 3cm，600℃焙烧 2 小时，自然冷却即得一焙料。

(6) 四交：将二焙料按(1)所述的方法用硫酸铵(硫酸铵 / 二焙料 = 0.20)与磷酸铵(磷酸铵 / 二焙料 = 0.08)补充交换。交换产物经过滤、洗涤、过滤、干燥后得成品催化剂 A。

实例 5

用实例 3 方法制备的晶化产物按实例 5 的方法制备催化剂，其中三交时 RE_2O_3 / 晶化产物之比为 0.07，四交时磷酸铵 / 二焙料 = 0.10，得催化剂 B。

催化剂 A、B 的理化性质和选择性列于表 3，并同时与同类型全白土工业剂 LB-1 进行了比较，实验结果见表 3。

实例 6

本例考察例 5 方法制备的催化剂的抗重金属污染性能和水热稳定性。将例 5 方法制备的催化剂用硝酸镍和偏钒酸铵进行污染，方法是将分析纯硝酸镍和偏钒酸铵分别配制成 2% 和 1% 的溶液，按照一定的污染水平用浸渍法将 Ni 和 V 定量浸渍到催化剂上，经 120℃ 干燥 24 小时之后，于 530℃ 焙烧 4 小时。污染后的催化剂经 800℃、100% 水汽老化 4 小时后测定活性(见表 4)。

从表 3 结果可见，与对比剂相比，本发明的制备的催化剂，由于分子筛含量高，并对催化剂进行了水热超稳和磷改性，使催化剂在维持较高转化率的前提下，提高了汽油辛烷值。另外，从表 4 结果可见，本发明制备的催化剂同时保持了全白土催化剂抗重金属污染能力强的优势，更适合现代炼油工业对催化剂的要求。总体来看，本发明制备的催化剂是一种抗重金属能力强、汽油辛烷值高、反应性能良好的 FCC 催化剂。

表 1 本发明涉及的主要分析和评定方法

项 目	方 法	标准 代号
Na ₂ O	火焰光度计法	Q/SH018.0144
RE ₂ O ₃	比色法	Q/LZJ.0023
P	磷钼比色法	Q/SH018.0222
晶胞常数	X-射线衍射法	ASTM D3942
磨损指数	气升法	Q/SH018.0833
孔体积	四氯化炭吸附法	Q/SH018.838
比表面	热解吸色谱法	Q/LZJ.0013
催化剂活性	微型反应器法	Q/SH0180846
催化剂选择性	固定流化床法	Q/LZJ.0009
汽油辛烷值	色谱法	Q/SH018.0133

表 2 催化剂选择性评定所用原料油性质

项目	新疆减压宽馏份蜡油	新疆减压渣油
残炭 m%	0.012	9.6
闪点 °C	136	316
倾点 °C	38	/
元素分析:		
N m%	0.014	0.55
C m%	85.87	86.00
H m%	13.32	12.25
重金属分析		
Cu ppm	0.03	0.073
Pb ppm	<0.1	0.20
Fe ppm	1.55	3.22
Ni ppm	0.14	20.8
V ppm	0.04	1.90
As ppm	<0.2	0.87
族组成分析		
饱和烃 m%	91.2	55.7
芳烃 m%	7.7	41.5
胶质 m%	1.1	2.7
分子量 M	293	/

表3 本发明催化剂与同类工业对比剂性能比较

项 目		催化剂 A	催化剂 B	对比剂
理化性质	RE ₂ O ₃ m%	3.2	0.6	4.7
	Na ₂ O m%	0.42	0.40	0.43
	a ₀ × 10 ⁻¹⁰ m	24.60	24.55	24.70
	孔体积 ml / g	0.23	0.22	0.22
	比表面 m ² / g	396	352	248
	磨损指数 m%	1.0	1.2	1.0
	微反活性* m%	76	74	77
选择性**	干气 m%	2.6	2.1	2.4
	富气 m%	22.0	20.5	18.7
	汽油 m%	49.0	47.7	45.4
	柴油 m%	13.2	14.8	17.7
	重油 m%	7.2	8.9	10.0
	焦炭 m%	4.6	4.3	4.2
	转化率 m%	78.2	74.6	70.7
	RON	91.76	91.91	89.31
	MON	79.70	79.03	78.47

* 800℃、4h、100%水汽老化

** 800℃、10h、100%水汽老化

表4 催化剂的水热稳定性和抗重金属污染性能*

试验组	催化剂	(Ni+V) ppm	微活, m%
1	催化剂 B	2000	72
	对比剂	2000	73
2	催化剂 B	4000	70
	对比剂	4000	70
3	催化剂 B	6000	68
	对比剂	6000	67
4	催化剂 B	8000	66
	对比剂	8000	62
5	催化剂 B	10000	64
	对比剂	10000	60

*Ni/V=10/1(原子比)